

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>.

B 32 B 27/40  
B 32 B 27/10  
B 32 B 15/08  
B 44 C 1/20

⑥ 日本分類

25(9) A 0  
25(9) A 11  
25(9) A 2  
25(9) A 3  
25(5) A 3

⑨ 日本国特許庁

# 特 許 公 報

庁内整理番号 6681-37

⑩ 特許出願公告

昭51-41674

④ 公告 昭和51年(1976)11月11日

発明の数 1

(全 11 頁)

1

## ⑭ 裏面接着性の改良された感光性樹脂版

① 特 願 昭 46-82111

② 出 願 昭 46(1971)10月19日

公 開 昭 48-47538

④ 昭 48(1973)7月6日

⑦ 発 明 者 久松博芳

埼玉県入間郡鶴ヶ島町上広谷268  
の45

同 高瀬正則

浦和市別所3の37の15

⑪ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3の35の58

## ⑮ 特許請求の範囲

1 5個以上のエーテル結合、ウレタン結合及びエチレン性不飽和二重結合を有するプレポリマー、光増感剤並びに必要なに応じてエチレン性不飽和単量体を含有する感光性組成物を光硬化させて形成した樹脂版の裏面にアルコール性水酸基を有する化合物とポリイソシアナート化合物の二成分を必須成分とするウレタン結合形成性接着性によつて粘着剤に対し接着性良好な基板を貼付させたことを特徴とする裏面接着性の改良された感光性樹脂版。

## 発明の詳細な説明

本発明者等は、すでに5個以上のエーテル結合、ウレタン結合及びエチレン性不飽和二重結合を有するプレポリマー、光増感剤並びに必要なに応じてエチレン性不飽和単量体を含有する感光性組成物について開発した。斯かる感光性組成物は空気の下存在下でも光硬化し、斯かる感光性組成物を光硬化させて形成した樹脂版は、熟練者の作製した手彫り版または金属腐蝕原版を経由して作製したゴム版に比し経済的であり、用途に適した耐溶剤性、硬度、靱性及び原稿に忠実なレリーフ形状を有する新規且つ有用なものであるが、この樹脂版は、

2

フレキシ印刷でよく用いられる簡便な版取付方法即ち粘着テープで版を版胴に接着固定する方法によつて版胴に装着した場合、通常の接着テープに対して十分な接着性を有しないため、印刷作業中に版胴から脱落したり或は移動したりして不良印刷物を生ずる欠点があつた。本発明は斯る欠点の改良を目的とするものである。

本発明は、5個以上のエーテル結合、ウレタン結合及びエチレン性不飽和二重結合を有するプレポリマー、光増感剤並びに必要なに応じてエチレン性不飽和単量体を含有する感光性組成物を光硬化させて形成した樹脂版の裏面にアルコール性水酸基を有する化合物とポリイソシアナート化合物の二成分を必須成分とするウレタン結合形成性接着剤によつて通常の粘着剤に対し接着性良好な基板を貼付させたことを特徴とする裏面接着性の改良された感光性樹脂版に関するものである。

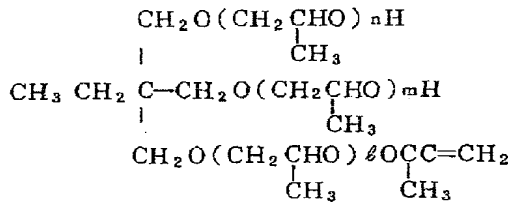
感光性組成物に於ける5個以上のエーテル結合、ウレタン結合及びエチレン性不飽和二重結合を有するプレポリマーを合成するには、5個以上のエーテル結合とエチレン性不飽和二重結合とを有するヒドロキシ化合物(以下ヒドロキシ化合物Aと云う)を少なくとも含有するか或いは5個以上のエーテル結合を有するヒドロキシ化合物(以下ヒドロキシ化合物Bと云う)とエチレン性不飽和二重結合を有するヒドロキシ化合物(ヒドロキシ化合物Cと云う)とを少なくとも含有することによつて1分子内で結合した5個以上のエーテル結合とエチレン性不飽和二重結合とを含むヒドロキシ成分にポリイソシアナート化合物を反応させればよい。

ヒドロキシ化合物Aとしては、例えば  
$$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO}(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2}\text{CHO})_n\text{H}$$
(但し、 $n$ は6以上の整数である)の構造を有するポリプロピレングリコールモノメタクリレート、 $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$

3

COO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H(但し n は 6 以上の整数である)の構造を有するポリエチレングリコールモノメタクリレート、CH<sub>2</sub>=CHCOO(CH<sub>2</sub>CHO)<sub>n</sub>H

(但し、n は 6 以上の整数である)の構造を有するポリプロピレングリコールモノアクリレート、CH<sub>2</sub>=CHCOO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H(但し、n は 6 以上の整数である。)の構造を有するポリエチレングリコールモノアクリレート、



(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数である)の構造を有するヒドロキシ化合物等を挙げることができ、これらのヒドロキシ化合物 A は単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

また、ヒドロキシ化合物 B としては、例えば HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H(但し n は 6 以上の整数である)の構造を有するポリエチレングリコール、HO(CH<sub>2</sub>CHO)<sub>n</sub>H(但し、n は 6 以上の整数で

である)の構造を有するポリプロピレングリコール、HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H(但し n は 6 以上の整数である)の構造を有するポリテトラメレングリコール、

CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>ℓ</sub>H(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数)

CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H

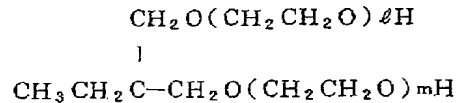
の構造を有するポリオキシエチル化グリセリン、CH<sub>2</sub>-O(CH<sub>2</sub>CHO)<sub>ℓ</sub>H

(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数である)

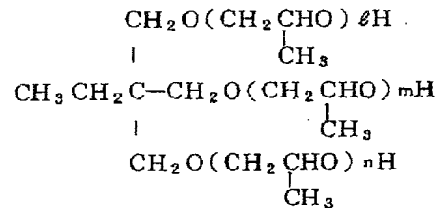
CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CHO)<sub>n</sub>H

の構造を有するポリオキシプロピル化グリセリン、

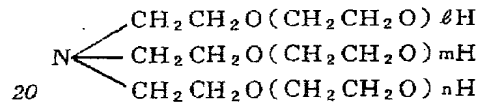
4



CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H  
(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数である)の構造を有するポリオキシエチル化トリメチロールプロパン、

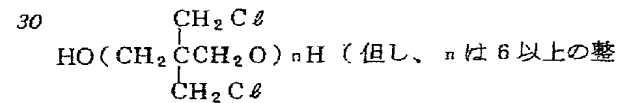


(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数である)の構造を有するポリオキシプロピル化トリメチロールプロパン、



(但し、ℓ, m, n は 0 または正の整数であり、ℓ + m + n は 5 以上の整数である)の構造を有するポリエーテルアミン化合物、

HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>ℓ</sub>(CH<sub>2</sub>CHO)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H(但し、ℓ, m, n は 1 以上の整数であり、ℓ + m + n は 6 以上の整数である)の構造を有するヒドロキシ化合物、



の構造を有するポリ(3, 3-ビスクロルメチルオキサシクロブタン)の如きポリオキセタン化合物等を挙げることができ、これらのヒドロキシ化合物 B は単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

本発明では、プレポリマーが空気中の酸素の存在下でも光重合し得るが、このためにはプレポリマーを製造する際にヒドロキシ化合物 A 及びヒドロキシ化合物 C のいずれかを使用することによつて、末端に位置するエチレン性不飽和二重結合がヒドロキシ成分中に含まれる必要がある。

ヒドロキシ化合物 C としては、例えば 2-ヒド

5

ロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシステレン、グリセリンジメタクリレート、グリシジルメタクリレートとアクリル酸との等モル反応生成物、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、アリルアルコール、2-プロモアリルアルコール、2-クロルアリルアルコール等を挙げることができ、これらのヒドロキシ化合物Cは15 単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

1分子内で結合した5個以上のエーテル結合とエチレン性不飽和二重結合とを含むヒドロキシ成分を調製するには、基本的にはヒドロキシ化合物Aを使用するか或るいはヒドロキシ化合物Bとヒドロキシ化合物Cとを使用すればよいが、必要に応じてヒドロキシ化合物Aにヒドロキシ化合物B及び/又はヒドロキシ化合物Cを併用してもよいし、或るいは目的とするフレキシ印刷版の硬度、可撓性、耐摩耗性、耐溶剤性等を調整するために25 ヒドロキシ化合物A、B、C以外のヒドロキシ化合物(以下ヒドロキシ化合物Dという)をヒドロキシ成分の一部に使用してもよい。

このようなヒドロキシ化合物Dとしては、例えばオクチルアルコール、デシルアルコール、トリ30 デシルアルコール、ステアシルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,35 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパンモノアセテート、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等を挙げることができ、これらのヒドロキシ化合物Dは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明では、プレポリマーの光硬化速度を早めるために、前記の如きヒドロキシ化合物とともに、

6

水酸基もしくはアミノ基に基づく活性水素原子を有するアミン化合物を併用してもよく、このようなアミン化合物としてその一例を挙げれば、モノメチルアミン、モノイソプロピルアミン、モノn-ブチルアミン、モノ2-エチルヘキシルアミン、モノシクロヘキシルアミン、モノベンジルアミン、アニリン、3-メトキシプロピルアミン、o-アミノアセトフェノン、p-プロモアニリン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール-1の如き第一級アミノ基を有する化合物、ジメチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ピペリジン、N-メチルアニリン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-メチルベンジルアミン、モルホリン、ピロリジン、ピペラジン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンの如き第二級アミノ基を有する化合物、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、N-アミノプロピルモルホリン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノプロパノール-1、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、N-3-メトキシプロピル-N,N-ジエタノールアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアニリン、N-2-ヒドロキシエチルピペリジン及びN-ヒドロキシエチルモルホリンの如き水酸基もしくはアミノ基に基づく活性水素原子と第三級アミノ基を有する化合物等であり、これらは単独でも2種以上の併用に於ても使用できる。

プレポリマーを製造する際にヒドロキシ成分と反応させるポリイソシアナート化合物としては、分子内でイソシアナート基を2個以上有する化合物であり、例えば2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、2,6-ジイソシアナート-メチルカプロエート、ダイマー酸ジイソシアナート、メチルシクロヘキシレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマレート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)、

7

ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートのビュレット化合物、トリメチロールプロパンと2, 4-トリレンジイソシアナートとのトリフェニルウレタン反応生成物、パラフェニレンジイソシアナート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等を挙げることができ、これらのポリイソシアナート化合物は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、プレポリマーを製造する際に必要に応じてこれらのポリイソシアナート化合物とともにフェニルイソシアナート、n-ブチルイソシアナート、2-エチルヘキシルイソシアナート、ステアリルイソシアナート、メトキシエチルイソシアナートのよう分子内でイソシアナート基を1個有するモノイソシアナート化合物を使用してよい。

ヒドロキシ化合物Aとヒドロキシ化合物B(以下両者を「ポリエーテル型ヒドロキシ化合物」と総称する)がもっているエーテル結合は感光性組成物の水、水溶液に対する溶解度を高めるとともに、樹脂版にゴム状弾性を付与するものであるが、「ポリエーテル型ヒドロキシ化合物」とともにヒドロキシ化合物C、ヒドロキシ化合物D等を使用して上記の効果を充分に発揮させるには、ヒドロキシ成分の総量を基にして「ポリエーテル型ヒドロキシ化合物」を少なくとも $\frac{M}{M+0.8E} \times 100$ モル%使用することが望ましい。但し、Mはヒドロキシ化合物Cとヒドロキシ化合物Dに属するヒドロキシ化合物の平均分子量であり、例えば分子量 $m_1, m_2, \dots, m_i$ のヒドロキシ化合物がそれぞれ $n_1, n_2, \dots, n_i$ モルあるとすれば

$M = \frac{\sum m_i n_i}{\sum n_i}$  で表わされる。また、Eは「ポリエーテル型ヒドロキシ化合物」に属するヒドロキシ化合物の平均分子量であり、例えば分子量 $e_1, e_2, \dots, e_j$ のポリエーテル型ヒドロキシ化合物がそれぞれ $n_1, n_2, \dots, n_j$ モルあるとすれば

$E = \frac{\sum e_j n_j}{\sum n_j}$  で表わされる。従つて、ヒドロキシ成分として平均分子量1540のポリエチレングリコール(ヒドロキシ化合物B)とともに平均分子量200のポリエチレングリコール(ヒドロ

8

キシ化合物D)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート(ヒドロキシ化合物C)をモル比で1:9の割合で使用する場合には

$$\frac{M}{M+0.8E} \times 100 = \frac{137}{137+0.8 \times 1540} \times 100 \div 10.0$$

となるから、ヒドロキシ成分の総量を基にして平均分子量1540のポリエチレングリコールを10.0モル%以上使用することが望ましく、またヒドロキシ成分としてトリエチレングリコール(ヒドロキシ化合物D)と平均分子量468のポリエチレングリコールモノメタクリレート(ヒドロキシ化合物A)を使用する場合には

$$\frac{M}{M+0.8E} \times 100 = \frac{150}{150+0.8 \times 468} \times 100 = 28.6$$

となるからヒドロキシ成分の総量を基にして平均分子量468のポリエチレングリコールモノメタクリレート(ヒドロキシ化合物A)を使用する場合には、また、ヒドロキシ成分として2-ヒドロキシエチルメタクリレート(ヒドロキシ化合物C)と平均分子量1000のポリエチレングリコールモノメタクリレート(ヒドロキシ化合物A)を使用する場合には

$$\frac{M}{M+0.8E} \times 100 = \frac{116}{116+0.8 \times 1000} \times 100 = 12.7$$

となるからヒドロキシ成分の総量を基にして平均分子量1000のポリエチレングリコールモノメタクリレート(ヒドロキシ化合物A)を使用することが望ましい。

目的としている感光性組成物の光硬化性能はプレポリマーと併用される光増感剤の種類及び量並びに必要な併用されるエチレン性不飽和単量体の存否、その種類及び量にも影響されるが、プレポリマーを製造する際に用いられるヒドロキシ化合物A、ヒドロキシ化合物Cがもっているエチレン性不飽和結合の量とも密接な関連がある。即ち、プレポリマーを製造する際に用いられるヒドロキシ成分とポリイソシアナート化合物の総重量Wグラムとし、このWグラムに含まれているヒドロキシ化合物A、ヒドロキシ化合物Cに属するヒドロキシ化合物が $n_1, n_2, \dots, n_k$ モルあり、それぞれエチレン性不飽和二重結合を $N_1, N_2, \dots, N_k$ 個もつているとすれば $\phi = \frac{W}{\sum N_k n_k}$ の値が

9,000を越える場合には感光性組成物が短時間で十分に硬化し難くなり、樹脂版の耐薬品性が急激に悪くなるので好ましくない。また、樹脂版に一層すぐれた耐刷力が要求されるときには、 $\phi$ の値を7000以下とすることが望ましい。

ヒドロキシ成分とポリイソシアナート化合物との反応比は感光性組成物の水、もしくは酸、アルカリまたは有機溶剤を含有する水溶液に対する溶解度、粘度、保存安定性及びフレキシ印刷版の物性に重要な影響をおよぼすが、一般にヒドロキシ成分に含まれる水酸基の数をH、ポリイソシアナート化合物に含まれるイソシアナート基の数をIとすると $0.85 \leq \frac{H}{I} \leq 2.3$ となるようにヒドロキシ成分とポリイソシアナート化合物を反応させることが望ましい。尚、得られたプレポリマーに未反応の活性イソシアナート基が残存する場合には感光性組成物の総重量を基にして該イソシアナート基の濃度が0.5重量%以下となるように調整することが望ましい。

プレポリマーを製造する際に反応を円滑におこなうために、イソシアナート基及び水酸基と反応を起さない有機溶剤又はエチレン性不飽和単量体（このエチレン性不飽和単量体については後で詳述する）を反応系に存在させてもよい。有機溶剤は反応終了後に反応生成物から除去する必要があるため低沸点であることが望ましく、例えばメチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン等を挙げることができ、これらの有機溶剤は単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。

反応温度は反応を円滑に進行させるために反応系に含まれる不飽和二重結合に基づく重合反応を促進しない範囲内で常温より高い温度を選定すればよいが、不必要に高い温度は反応生成物のゲル化をひき起すので避けることが望ましく、一般に40～120℃、より好ましくは50～90℃とすればよい。

反応速度を促進させるために、反応系に第4級アンモニウム塩、有機錫化合物の如き触媒を存在させてもよい。また、プレポリマーの製造時に反応系に含まれるエチレン性不飽和二重結合が重合

反応を起すことを抑制するために重合禁止剤を加えてもよく、重合禁止剤としては例えばベンゾキノン、2,5-ジフェニルパラベンゾキノン、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、パラ-タープチルカテコール等を挙げることができ、その使用割合は製造されるプレポリマーと必要に応じて反応系に加えられるエチレン性不飽和単量体の合計重量に基づいて0.005～1.000重量%とすればよい。

本発明の感光性組成物は上記の如きプレポリマーに光増感剤及び必要に応じてエチレン性不飽和単量体を加えることによつて調製されるが、光増感剤として例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、ベンジル、ジフェニルモノサルファイド、ジフェニルジサルファイド、デシルクロライド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、1-ナフタレンスルホニルクロライド、2-メチルアンスラキノン、エオシン、チオニン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、フルオレノン、ナフタリン、ベンズアルデヒド、P-ブロムベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等を挙げることができ、その使用割合は感光性組成物の総重量を基にして0.001～10%とすればよい。

感光性組成物に一層すぐれた作業性を賦与したり、得られる樹脂版の物性を改良するために必要に応じてエチレン性不飽和単量体を使用されるが、このようなエチレン性不飽和単量体としてスチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、メチルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アミルアクリレート、アクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酢酸ビニル、酪酸ビニルのようにイソシアナート基と反応しないエチレン性不飽和単量体を使用してもよい。前

11

に述べたようにこれらのエチレン性不飽和単量体は反応を円滑におこなうために反応系に加えてもよく、その場合には有機溶剤とは異なり反応終了後にプレポリマーから分離する必要がないので、一層便利である。さらに、エチレン性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシ化合物A、ヒドロキシ化合物Cのようにイソシアナート基と反応するエチレン性不飽和単量体を使用してもよく、その場合にはプレポリマーを製造した後にエチレン性不飽和単量体を加えるか、或るいはプレポリマーを製造する最終工程においてヒドロキシ化合物の反応成分とともに加えればよい。

本発明の感光性組成物を光重合させることによつて作製される樹脂版の硬度はエチレン性不飽和単量体の種類及び使用割合と密接な関連があり、一般にプレポリマー：エチレン性不飽和単量体を重量比で、100：0～40：60とすればよく、より好ましくは、100：0～60：40とすればよい。

本発明では、感光性組成物の光重合速度を早めるために、前記の如きプレポリマー、光増感剤及びエチレン性不飽和単量体とともに、第2級アミノ基または第3級アミノ基を有する有機窒素化合物を使用してもよく、このような有機窒素化合物としては、たとえばトリエーゾブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルモノシクロヘキシルアミン、ジメチルアニリン、N-メチルモルホリン或いはジメチルアミノエチルメタクリレート或いはN、N'-ジメチルピペラジン等の如き第3級アミノ基を含み、活性水素原子を有しない化合物；トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、N-メチル-N,N'-ジエタノールアミン、N-2-ヒドロキシエチル-N-メチルアニリン、N-エチル-N-シクロヘキシルエタノールアミン、或いはN-ヒドロキシエチルモルホリン等の如き第3級アミノ基とアルコール性水酸基を有する化合物；ジメチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルモルホリン、或いはN-メチルピペラジン等の如き第3級アミ

12

ノ基とさらに第2級及び/又は第1級アミノ基とを有する化合物；ジエタノール等の如き第2級アミノ基を含む化合物；第3級アミノ基と活性水素原子を含む基（たとえば、第1級及び第2級アミノ基、アルコール性もしくはフェノール性水酸基、カルボキシル基或いはメルカプト基等）とを有する化合物にエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド等の如きアルキレンオキサイドを付加せしめて得られるエーテル結合を有するアミン化合物さらには第3級アミノ基とアルコール性水酸基とを有する化合物と前述した如きモノ又はポリイソシアナート化合物との反応により得られる第3級アミノ基とウレタン結合とを有する化合物等であり、これらは単独でも2種以上の併用に於ても使用できる。

得られた感光性組成物に波長1800～7000Åの活性光線を照射すると、容易に光重合して耐水性、耐薬品性のすぐれたゴム状弾性体が形成される。この際、光源としては1800～7000Åの活性光線を発生するものであればいかなるものでも使用することができ、例えば紫外線ランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯等を挙げることができる。

本発明の感光性組成物を使用すれば、極めて簡単な操作で短時間の内に樹脂版を作製することができるが、その製版方法の一例を示すと次の通りである。

先ず、ガラス板Iの上に感光性組成物の層を設け、次いで層を順次に透明フィルムハ及びガラス板ニで覆つた後にガラス板ニの上から活性光線を照射することによつて樹脂版を形成させる。次に透明フィルムハ及びガラス板ニを取り除いた後に、樹脂版の上に再び感光性組成物の層を設け、次いで層をネガフィルムヘ及び透明且つ均一な厚みを有するアクリル樹脂板トで覆つた後にネガフィルムヘの上から活性光線を照射し、ネガフィルムヘ及びアクリル樹脂板トを取り除いてから未硬化部分を除去すると、樹脂版上にネガフィルムの画像に忠実なレリーフ像をもつた樹脂版が作製される。

最後に、樹脂版は強度を向上させるために活性光線で再露光されるが、ここで作製された樹脂版は酸素の存在下でも十分に光重合し得るから空气中に於いて簡単な操作によつて再露光をおこなう

13

ことができる。

次に、本発明では、上記の如く作製された樹脂版を、アルコール性水酸基を有する化合物とポリイソシアナート化合物の二成分を必須成分とするウレタン結合形成性接着剤によつて基板に接着させる。

アルコール性水酸基を有する化合物としては平均分子量が500乃至20000のものが好ましく、このような化合物としては各種の重縮合物、重附加物あるいは重合物を挙げることができるが、10 具体的には下記の如きエポキシ基を有する化合物と下記の如きヒドロキシ化合物とよりなる群から選ばれた化合物と、下記の如きカルボン酸又はその誘導体との反応によつて得られるエステル結合を有するヒドロキシ化合物；下記の如き水酸基と第1級もしくは第2級アミノ基とを有する化合物と、有機酸の低級アルキルエステルとの反応によつて得られるカルボアミド結合を有するヒドロキシ化合物；ヒマシ油；水酸基を有するポリウレタン化合物；セルロース及びその誘導体；エポキシ樹脂；酢酸ビニル（共）重合体の部分ケン化物；ポリエーテルポリオール；下記の如き水酸基を有するエチレン性不飽和単量体と、これらと共重合し得る下記の如きエチレン性不飽和単量体とを重合せしめて得られる共重合体；エチレン性不飽和単量体で変性されたアルキッド樹脂、ポリエステル樹脂またはエポキシエステル樹脂等であり、これらは単独でも又は二種以上の混合に於いても用いられ得る。

上記のエポキシ基を有する化合物としては、たとえば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート又は「カーヂュラ（Cardura）E」なる商標の下にオランダ国シエル社より販売されている分枝した脂肪酸のグリシジルエステルを挙げる30 ことができる。

上記のポリヒドロキシ化合物としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキセングリコール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及び

14

ポリテトラメチレングリコールを挙げることができる。

上記のカルボン酸またはその誘導体としては、たとえば2エチルヘキソイック酸、安息香酸、植物油脂肪酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びこれらのメチルもしくはエチルエステル、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリツト酸を挙げる35 ことができる。

上記の水酸基と第1級もしくは第2級アミノ基とを有する化合物としては、例えばモノエタノールアミン、3-アミノプロパノール、N-メチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを挙げる40 ことができる。

水酸基を有するポリウレタン化合物は、上記のポリヒドロキシ化合物及び／またはエステル結合もしくはカルボアミド結合を有するポリヒドロキシ化合物と、下記の如きモノ及び／またはポリイソシアナート化合物とを、前者の水酸基当量数が後者のイソシアナート当量数よりも過剰となるように反応せしめて得られるポリウレタン化合物が代表的なものである。

上記の水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、モノブチルマレエートのエチレンオキサイド付加物、ヒドロキシスチレン、トリメチロールエタンモノメタクリレート及びペンタエリスリトールモノメタクリレートを挙げる45 ことができる。

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体と共重合し得る前記のエチレン性不飽和単量体としては、たとえばスチレン、クロロスチレン、α-メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル、ベンジル、アクリル、メタリル、ジメチルアミノエチル、ジエチ

15

ルアミノエチル等の如き基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；酢酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、シクロヘキセン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド及びN, N-ジメチルアクリルアミド等を挙げる事ができる。

上記のモノイソシアナート化合物としては、たとえばフェニルイソシアナート、n-ブチルイソシアナート、2-エチルヘキシルイソシアナート、メトキシエチルイソシアナート、アリルイソシアナート及びイソプロペニルイソシアナートを挙げる事ができる。

上記のポリイソシアナート化合物としては、たとえば2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 6-ジイソシアナート-メチルカプロエート、ダイマー酸ジイソシアナート、メチルシクロヘキレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマレート、メチレンビス(4-フェニルイソシアナート)、ジフェニルエーテル4, 4'-ジイソシアナート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアナート及びヘキサメチレンジイソシアナートのビュレット化合物、更にはこれらのポリイソシアナートと先述のポリヒドロキシ化合物とを前者のイソシアナート基当量数が後者の水酸基当量数よりも過剰となるように反応せしめて得たポリウレタン化合物等を挙げる事ができ、これらは単独でも用いられるし、2種以上の併用に於いても用いられ得る。

ウレタン結合形成性接着剤において、アルコール性水酸基を有する化合物とともに必須成分として使用されるポリイソシアナート化合物としては、前記のポリイソシアナート化合物をそのまま挙げる事ができ、アルコール性水酸基を有する化合物とポリイソシアナート化合物は単に混合してもよいが、部分的に反応させてもかまわない。

一般に、アルコール性水酸基を有する化合物とポリイソシアナート化合物とは、前者に含まれる水酸基当量数が後者に含まれるイソシアナート基当量数とほぼ均しくなるように使用されるが、場

16

合によつては広い範囲でいづれか一方を過剰に使用しても差支えない。

本発明に於けるウレタン結合形成性接着剤には、必要に応じてウレタン化反応を促進する触媒、添加用高分子化合物、公知の可塑剤、レオロジー特性改良剤、顔料ないしは染料等の着色剤、充填剤もしくは溶剤等を加えてもよい。

上記のウレタン化反応を促進する触媒としては、たとえばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、ピリジン等の第三級アミン、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレエート、ジブチル錫ジブトキサイド、スタンナスオクテート等の錫化合物及びジブチルチタンジクロライド、テトラブチルチタネート等のチタン化合物を挙げる事ができる。

上記の添加用高分子化合物としては、たとえばレゾルシンホルムアルデヒド樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ロジン及びその誘導体、減成ゴム、環化ゴム、ポリイソブチレン、スチレンブタジエン共重合体、ポリブチルアクリレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ワックス等を挙げる事ができる。

上記の溶剤は接着剤を塗布し易くするために使用されるものであり、樹脂版を基板に接着する前に大部分の溶剤が接着剤から容易に除去されるように比較的低沸点のものが好ましい。かかる溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、イソホロン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、塩化メチレン及びトリクロルエチレンを挙げる事ができる。

得られた接着剤を用いて樹脂版と基板を接着するには、塗布、浸漬又は射出によつて接着剤を樹脂版及び／又は基板の接着面に適量の厚さで施した後、接着剤に含まれている溶剤を揮発せしめてから両接着面を重ね合わせればよい。接着温度は任意であつてよいが、一般には20~180℃とすればよく、樹脂版の接着面はあらかじめグラインダー又は紙ヤスリ等によつて研磨して粗面化しておいてもよい。

樹脂版は上記の接着剤を利用することによつて



17

種々の基板に強固に接着させることが可能となるが、通常接着強度は接着剤中で生起するウレタン化反応の進行度によつて経時的に高められ、最大の接着強度は多くの場合接着面を重ね合わせてから3時間乃至5日後に得られる。

上記の基板としては、樹脂版の印刷版式、版胴に取り付ける際の所要厚み、版の取り付け方法あるいは接着剤の組成によつて、種々の表面状態（たとえば、プラスチックフィルムの場合の塩化ビニリデン処理、コロナ放電処理又は火炎処理、金属箔の場合の酸エッチング処理等）、厚み、材質、形状、弾性、硬度のものをを用いることができ、たとえば材質としては、ステンレス鋼、アルミニウム、銅等の金属、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート及びナイロン等のプラスチック、セロファン、セルローズアセテート、紙あるいは合成紙、布綿、天然ゴム、スチレン、ブタジエンラバー、アクリロニトリル・ブタジエンラバー、ブタジエンラバー、クロロブレンラバー、ウレタンラバー、エチレンプロピレンラバ

一等の合成ゴム等を挙げることができる。

かくして得られた本発明の基板により裏打ちされた樹脂版は実用に便利な形態であり、印刷作業に先立つて公知の適切な両面接着テープ又は接着（粘）着剤によつて容易に印刷用版胴に装着せしめることが可能であり、しかも印刷作業の過程で版が版胴から脱落したり、移動したりして不良印刷物を発生することがないから、印刷作業の能率向上に寄与する所は極めて大きいものである。

次に実施例によつて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。以下、部、%及び混合比は特記なき限り、すべて重量基準であるものとする。

#### 実施例 1

樹脂版を次のようにして作製する。即ち、トリレンジイソシアナート〔2,4-トリレンジイソシアナート/2,6-トリレンジイソシアナート=80/20重量比〕348部を70℃に加熱し、この温度を越えないようにしてこれに70℃に加熱された平均分子量1000のポリエチレングリコール1000部を一時間かけて滴下し、反応を5時間続けた後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート286部にP-ベンゾキノン0.3部を加えた均一な混合溶液を0.5時間かけて滴下し、さら

18

に7時間反応を続行してプレポリマーを得たのち、このプレポリマー90部にメチルメタクリレート10部及びベンゾインメチルエーテル1部を加え均一に混合して感光性組成物を調製する。

5 次いで、厚さ6ミリのガラス板イの上に厚さ2ミリの感光性組成物の層ロを設けた後、層ロの表面を厚さ12μのポリエチレンテレフタレートフィルムハで覆い、さらにガラス板ニで覆つた後にガラス板ニから35cmの距離をおいた800W高圧水銀灯によつて3分間活性光線を照射することにより樹脂版を形成せしめた。ガラス板ニ及びフィルムハを剝離した後、更に樹脂版上に厚さ1ミリの感光性組成物の層ホを設け、ネガフィルムへ次いで厚さ6ミリのガラス板トで覆つた後にガラス板トを通して活性光線を照射し、ガラス板ト及びネガフィルムハを取り除いた後に末露光部分を水洗することによつてネガフィルムの画像に従つて忠実なレリーフ像を有する樹脂版を作製した。

ウレタン結合形成接着剤を次のようにして調製する。

即ち、攪拌装置、冷却コンデンサー、窒素吹込装置及び温度計を備えた反応装置にメチルイソブチルケトン300部、トルエン350部及びキシロール370部を仕込み、約115℃で還流させた。次に反応装置に少量の窒素ガスを吹込みながら2-ヒドロキシエチルメタクリレート、135部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15部、メチルメタクリレート550部、エチルアクリレート300部、過酸化ベンゾイル5部、ジ-第三級ブチルパーオキシド10部及びα-ナードデシルメルカプタン5部の混合溶液を3時間を要して滴下せしめた後、さらに5時間反応を続行せしめて透明なアクリル樹脂溶液〔不揮発分含量50%、粘度（ガードナーホルツ 25℃）Z、共重合体のOH数65〕を得た。

別に、攪拌装置付反応容器にトリレンジイソシアナート（2,4-トリレンジイソシアナート=80/20重量比）522部、酢酸エチル220部及びトリ-α-ブチルアミン0.8部を仕込んで70℃に加熱し、この温度を保持しながら、予め80℃に加熱融解されたトリメチロールプロパン134部を2時間を要して滴下せしめた後、さらに2時間反応を続行せしめてポリイソシアナート溶液（イソシアナート含量13.0%）

19

を得た。

このポリイソシアナート溶液20部、上記のアクリル樹脂溶液110部及び酢酸エチル40部を混合して本発明のウレタン結合形成性接着剤を得た。

この接着剤を直ちに先に得た樹脂版の裏面及び厚さ18μのポリエステルフィルム〔東レ社製商品名ルミラー〕の片面に均一に塗布し、熱風を吹き付けて3分間脱溶剤せしめた後塗布面を貼合わせた。

斯くして、凸版印刷機の版胴に直ちに両面接着テープで取付可能なポリエステルフィルムで裏打ちされた樹脂版を得た。

#### 実施例 2

トリレンジイソシアナート〔2, 4- / 2, 6-トリレンジイソシアナート=80 / 20〕522部、ニューボールGEP-2800（三洋化成社製ポリエチレングリコール）2600部及びメチルメタクリレート878部の混合物を先ず50℃で反応せしめ、次いで2-ヒドロキシエチルメタクリレート260部、ジ-*n*-ブチルアミン129部及び*p*-ベンゾキノン1部の混合物を加え、50℃で反応せしめて得たプレポリマー溶液100部にベンゾインメチルエーテル1部を加え、感光性組成物を調製した。

得られた感光性組成物を用いて実施例1と同様の操作によつて樹脂版を作製した。

トリメチロールプロパン1モル、アジピン酸3モル及びネオペンチルグリコール3モルの縮合により製造されたOH数230のポリエステル樹脂30部、アクリル樹脂溶液（メチルメタクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートの等重量共重合体の30重量%酢酸エチル溶液、25℃に於ける粘度10ポアズ）200部、アジピン酸3モルと1, 4-ブチレングリコール4モルとを縮合せしめて得たポリエステル樹脂とメチレンビス（4-フェニルイソシアナート）2モルを反応せしめて得た末端イソシアナート基を有するポリエステルウレタンの40重量%メチルエチルケトン溶液200部ならびにジメチルベンジルアミン0.5部を混合して本発明のウレタン結合形成性接着剤を得た。

この接着剤を直ちに樹脂版の裏面及びニトリルラバー（住友ゴム社製商品名M6000、厚さ4

20

ミリ）の片面に均一に塗布し、熱風を吹き付けて3分間脱溶剤せしめた後、塗布面を貼合わせた。

両者は良好に接着し、凸版印刷機の版胴に直ちに両面接着テープで取付可能なニトリルラバーで裏打ちされた樹脂版を得た。

#### 実施例 3

実施例1に於けるポリエステルフィルム（厚さ18ミクロン）の代わりにアルミニウムシート（東洋アルミニウム㈱製Oタイプ 厚さ12ミクロン）を用いて同様にアルミニウムシートで裏打ちされた樹脂版を得た。裏打ちされた樹脂版のアルミニウム面にエポキシ系接着剤〔ソニーケミカル社製、商品名M777（A/B）〕を塗布し、凸版印刷機の版胴に取り付けると、強固に取り付けることができた。

#### 実施例 4

トリメチロールエタン1モル、アジピン酸3モル及びネオペンチルグリコール3モルの縮合により製造されたOH数240のポリエステル樹脂30部、実施例1に於けるOH数65のアクリル樹脂溶液110部、酢酸エチル40部及びパーノックD-750（大日本インキ化学社製ポリイソシアナート溶液）56部を混合して本発明のウレタン結合形成性接着剤を得た。この接着剤を直ちに実施例2に於ける樹脂版の裏面及び表面研磨した加硫黒色天然ゴムシート（厚さ4ミリ）の片面に均一に塗布し、熱風を吹き付けて3分間脱溶剤せしめた後塗布面を貼合わせた。

両者は良好に接着し、凸版印刷機の版胴に直ちに両面接着テープ又はゴム糊で取付可能な加硫黒色天然ゴムシートで裏打ちされた樹脂版を得た。

#### 実施例 5

トリレンジイソシアナート〔2, 4- / 2, 6-トリレンジイソシアナート=80 / 20〕530部を仕込んで60℃に加熱し、この温度に保持しながら60℃に予熱されたポリグリコール15~200（ダウ・ケミカル社製ポリエーテルポリオール、平均分子量約2600）2600部を1時間を要して滴下し、さらに5時間反応を続行せしめた。しかるのち、メチルメタクリレート500部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート700部及び*p*-ベンゾキノン0.7部から成る混合液を0.5時間で滴下し、さらに4時間反応を続行せしめ、次いでメチルメタクリレート200部及びエ

## 21

チレングリコールジメタクリレート10部を添加混合せしめて、ブレポリマー溶液を得た。かくして、該ブレポリマー溶液100部に対して、トリエタノールアミン5部及びベンゾインメチルエーテル1.2部を加えて均一に溶解せしめて感光性組成物を調製した。

得られた感光性組成物を用いて実施例1と同様の操作によつて樹脂版を作製した。

攪拌装置、冷却コンデンサー、窒素ガス吹込装置及び温度計を備えた反応装置にグリセリン70010部を仕込み、100℃に加熱し、窒素ガスを吹き込みながらビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸670部とアジピン酸300部を仕込んだ後、1時間半を要して160℃まで昇温し、更にこの温度で6時間加熱した。

得られた生成物(酸価12)100部を別の反応装置に仕込み、130℃に於いてトリレンジイソシアナート(2,4-2,6-置換異性体比=80/20重量比)47部を加え、溶液を均一混合してウレタン結合形成性接着剤を得た。

接着剤を樹脂版の裏面及びクロロブレンラバーシート(住友ゴム社製T-15、厚さ5ミリ)の片面に塗布し、塗布面を重ね合わせて120℃、2時間の加熱条件で接着せしめた。かくして凸版印刷機の版胴に直ちに両面接着テープで取付可能なクロロブレンラバー・シートで裏打ちされた樹脂版を得た。

## 実施例 6

トリレンジイソシアナート〔2,4-トリレンジイソシアナート/2,6-トリレンジイソシアナート=80/20重量比〕348部を70℃に加熱し、この温度を越えないようにしてこれに70℃に加熱された平均分子量2000のポリエチレングリコール2000部を1時間かけて滴下し、反応を5時間続けた。しかる後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート286部及びメチルメタクリレート292部にP-ベンゾキノン0.3

## 22

部を加えた均一な混合溶液を0.5時間かけて滴下し、さらに7時間反応を続行して淡黄色透明なブレポリマー溶液を得た。

このブレポリマー溶液100部にベンゾインメチルエーテルを1部加え、均一に混合して感光性組成物を調製した。

得られた感光性組成物を用いて実施例1と同様の操作によつて樹脂版を作製した。

攪拌装置、冷却コンデンサー、窒素ガス吹込み装置及び温度計を備えた反応装置にトルエン312部及びエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート300部を仕込み、約120℃で還流させた。次に反応装置に少量の窒素ガスを吹き込みながら2-ヒドロキシエチルメタクリレート84部、メチルメタクリレート312部、n-ブチルメタクリレート198部、メタクリル酸6部、n-ドデシルメルカプタン6部、過酸化ベンゾイル3部及びジ第三級ブチルパーオキシド6部の混合物を2時間を要して滴下せしめた。滴下終了後、2時間経過して安息香酸第三級ブチルエステル1.2部を加え、更に125℃の反応温度で2時間半反応せしめて透明なアクリル樹脂溶液〔不揮発分含量50%、粘度(ガードナーホルツ、25℃)Z<sub>2</sub>、共重合体のOH数60〕を調製した。

アクリル樹脂溶液200部、酢酸エチル15部及びデスモジュールCD(西独国、バイエル社製ポリイソシアナート溶液・イソシアナート含量30%)15部を混合し、本発明のウレタン結合形成性接着剤を得た。

樹脂版の裏面及びナイロンフィルム(ユニチカ社製、商品名エンプレム・厚さ25ミクロン)の片面に接着剤を均一に塗布し、熱風を吹き付けて3分間脱溶剤せしめた後塗布面を貼合わせた。両者は良好に接着し、凸版印刷機の版胴に直ちに両面接着テープで取付可能なナイロンフィルムで裏打ちされた樹脂版を得た。